

PATENT

JC971 U.S. PTO

09/845317



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Naomi NODA et al.

Serial No.: New Application

Filed: May 1, 2001

For: CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

#3  
D.G.  
8-16-01

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Appln. No. 2000-138822 filed May 11, 2000.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. 119 have been fulfilled and that the USPTO kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.

May 1, 2001


Date

RWP/jck

Attorney Docket No. WATK:212

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.  
1421 Prince Street, Suite 210  
Alexandria, Virginia 22314-2805  
Telephone: (703) 739-0220

(rev. 04/01)



Roger W. Parkhurst

Registration No. 25,177

WA-05P/

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC971 U.S. PTO  
09/845317



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 5月11日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-138822

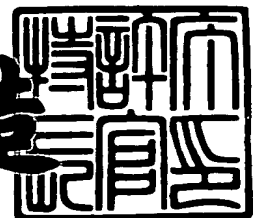
出 願 人  
Applicant(s):

日本碍子株式会社

2001年 2月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3007170

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP03302

【提出日】 平成12年 5月11日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 B01D 53/34  
B01D 53/36  
B01J 23/02

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒体

【請求項の数】 8

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内  
【氏名】 野田 直美

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内  
【氏名】 鈴木 純一

【特許出願人】  
【識別番号】 000004064  
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100088616  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009689  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1

【物件名】            要約書    1

【包括委任状番号】   9001231

【プルーフの要否】    要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる排ガス浄化用の触媒体であって、前記担体の構成材料に酸化物計算で 0.5～10.0 重量%の Si が含有されていることを特徴とする排ガス浄化用触媒体。

【請求項 2】 前記担体の構成材料に酸化物計算で 1.0～6.0 重量%の Si が含有されている請求項 1 記載の排ガス浄化用触媒体。

【請求項 3】 前記担体の熱膨張係数が  $6.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  以下である請求項 1 記載の排ガス浄化用触媒体。

【請求項 4】 前記担体の構成材料がチタン酸アルミニウムである請求項 1 記載の排ガス浄化用触媒体。

【請求項 5】 前記担体の構成材料に更に Mg 及び／又は Fe が含有されている請求項 4 記載の排ガス浄化用触媒体。

【請求項 6】 前記触媒層が K を含有する請求項 1 記載の排ガス浄化用触媒体。

【請求項 7】 前記担体がハニカム担体である請求項 1 記載の排ガス浄化用触媒体。

【請求項 8】 前記触媒層中に、Pt、Pd 及びRh の内の少なくとも一種の貴金属が含有された請求項 1 記載の排ガス浄化用触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 $\text{NO}_x$  吸蔵成分としてアルカリ金属やアルカリ土類金属を含有する排ガス浄化用の触媒体、特にガソリン車やディーゼル車等の内燃機関から排出される排ガス浄化用触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、排ガス規制が強化される中、リーンバーンエンジンや直噴エンジンなどの普及に伴い、リーン雰囲気下で、排ガス中の  $\text{NO}_x$  を効果的に浄化できる  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒が実用化された。 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒に用いられる  $\text{NO}_x$  吸

蔵成分としては、K、Na、Li、Cs等のアルカリ金属、Ba、Ca等のアルカリ土類金属、La、Y等の希土類などが知られており、特に最近では、高温領域での $\text{NO}_x$ 吸蔵能に優れるKの添加が試みられつつある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒は、通常、前記 $\text{NO}_x$ 吸蔵成分を含む触媒層を、コーゼライトのような酸化物系セラミックス材料やFe-Cr-Al合金のような金属材料からなる担体に担持して構成されるが、これらの担体は、排ガスの高温下で活性となったアルカリ金属や一部のアルカリ土類金属、とりわけLi、Na、K、Caに腐食され、劣化しやすいという問題がある。

【0004】 本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒のようなアルカリ金属やアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる排ガス浄化用の触媒体であって、前記アルカリ金属やアルカリ土類金属による担体の劣化を抑制し、長期使用を可能にしたものを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる排ガス浄化用の触媒体であって、前記担体の構成材料に酸化物計算で0.5～10.0重量%のSiが含有されていることを特徴とする排ガス浄化用触媒体、が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の触媒体は、 $\text{NO}_x$ 吸蔵成分としてアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を使用し、当該成分を含む触媒層を、所定量のSiが含まれた構成材料からなる担体に担持したものである。Siは、アルカリ金属やアルカリ土類金属との反応性が高く、これらと複合酸化物を形成しやすいことが知られている。そこで、本願発明では、前記のようにアルカリ金属やアルカリ土類金属と反応しやすいSiを、担体の構成材料に意図的に少量含有させておくか、あるいは本質的に少量のSiを含む担体構成材料を使用することにより、 $\text{NO}_x$ 吸蔵成分であり担体劣化の要因ともなるアルカリ金属やアルカリ土類金属を

当該Siと優先的に反応させるようにした。そして、その結果、アルカリ金属やアルカリ土類金属のSi以外の担体主構成要素との反応が抑えられ、担体の劣化が抑制される。

【0007】 また、各種担体構成材料は、概して、アルカリ金属含有触媒と共に高温に曝されると強度が低下するが、Siを少量共存させることにより、予め初期強度を向上させておくことができ、その結果、アルカリ金属含有触媒と共に高温に曝されるような環境下である程度強度低下しても、触媒担体として必要な強度を維持することができる。この効果は、セラミック質の担体構成材料、中でも、主構成要素粒子が粒子内にSiを含まず、粒子同志の結合が比較的弱い材料、例えば、アルミナ、チタン酸アルミニウム等において顕著である。これは、Siが、それら粒子を粒界で接合する、あるいは接合を補助する役割を果たすからである。

【0008】 本発明において、担体の構成材料に含有されるSiの具体的な含有量は、酸化物計算で0.5～10.0重量%、好ましくは1.0～6.0重量%、更に好ましくは2.0～5.0重量%である。この含有量が0.5重量%未満では、担体の主構成要素を、アルカリ金属やアルカリ土類金属による劣化から保護する効果が不十分であり、逆に、10.0重量%を超えると、高温域での $\text{NO}_x$ 吸蔵能に優れる $\text{NO}_x$ 吸蔵成分として最近注目されているKを用いた場合に、当該KとSiとの反応生成物が、担体全体としての熱膨張率を上げるので、好ましくない。また、1.0重量%未満では、担体が高気孔率でアルカリ金属やアルカリ土類金属が担体内部まで拡散し易い状況下で担体の主構成要素を保護する効果が不十分であり、逆に、6.0重量%を超えると、 $\text{NO}_x$ 吸蔵成分にKを用いた場合において、KとSiとの反応生成物が、担体全体としての軟化温度を下げるので、好ましくない。

【0009】 更に、前述の初期強度向上の観点からは、Si含有量を酸化物計算で0.7重量%以上とすることが有効であり、1.5重量%以上とすると十分な効果が得られて、より好ましい。ただし、8重量%を超えると初期強度向上の効果は頭打ちとなる。

【0010】 担体の構成材料に含有されるSiは、担体の主構成要素粒子内あ



るいは副次的に存在する粒子内に存在していてもその役割を果たすが、主構成要素粒子をより効果的に劣化から保護するためには、粒界や主構成要素粒子の表面に配置することが好ましい。なお、S i の総含有量が前記の所定範囲内であれば、当然、双方に同時に存在させてもよい。また、担体の構成材料として、チタン酸アルミニウムを用いる場合には、高温での熱分解抑止及び強度向上の目的で、当該構成材料中に更にM g 及び／又はF e を含有させることが好ましい。

【0 0 1 1】 本発明の触媒体を、高温に曝される自動車の排ガス浄化用途に使用する場合、耐熱衝撃性等の観点から、担体の熱膨張係数を、 $6.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下とすることが好ましく、 $2.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下とすると更に好ましく、 $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下とするとより一層好ましい。更に、NO<sub>x</sub>吸蔵成分としてKを使用する場合には、担体構成材料のS i 含有量を調整することにより、Kを含む触媒層を担持して850℃で50時間の熱処理を施した後においても、担体の熱膨張係数が $6.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下には抑えられているようにすることが好ましく、 $4.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下には抑えられているようにするとより好ましい。

【0 0 1 2】 本発明において用いられる担体の気孔率は、5～50%とすることが好ましく、10～40%とすると更に好ましく、10～25%とするとより一層好ましい。担体の気孔率が5%未満では、触媒層のコート性に問題があり、50%を超えると、担体としての強度が不十分となる。また、担体の気孔率を25%以下に制御すると、アルカリ金属やアルカリ土類金属の担体内部への拡散が抑制されて好ましい。

【0 0 1 3】 本発明は、各種担体構成材料に適用してその効果を発現するので、セラミック質、メタル質等、特に担体の構成材料は制限されないが、例えばセラミック質のアルミナ、ジルコニア、チタニア、スピネル、リン酸ジルコニルに代表されるジルコニア系酸化物、チタン酸アルミニウムに代表されるアルミナ系酸化物やチタニア系酸化物等が好適に用いられ、中でも特に低熱膨張性のリン酸ジルコニル、チタン酸アルミニウム等が好適に用いられる。なお、担体の構成材料は本質的に前記所定量のS i を含有するものでもよく、また、純粋な結晶質としてはS i を含まないものにS i を共存させてもよい。

【0014】 また、担体の形状も特に限定されず、モノリスハニカムやセラミックフォーム等のセル構造体、ペレット、ビーズ、リング等、何れの形状の担体を用いた場合にも前述のような劣化抑止効果が得られるが、中でも、薄い隔壁で仕切られた多数の貫通孔（セル）で構成されるハニカム形状の担体（ハニカム担体）を用いた場合に、最も効果が大きい。ハニカム担体の貫通孔形状（セル形状）は、円形、多角形、コルゲート型等の任意の形状でよいが、近年 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒用としては、従来の三角形セル、四角形セルの他、触媒層のコート厚均一化の目的にて、六角形セルが使用される傾向にあり、これ等に本発明を適用することも、好ましい実施態様のひとつである。また、ハニカム担体の外形は設置する排気系の内形状に適した所定形状に形成されたものでよい。

【0015】  $\text{NO}_x$ 吸蔵成分として触媒層に含まれるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の種類も特に制限はなく、例えばアルカリ金属としては $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Cs}$ 、アルカリ土類金属としては $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ などが挙げられるが、中でもより $\text{Si}$ と反応性の高いアルカリ金属、特に $\text{K}$ を $\text{NO}_x$ 吸蔵成分に用いた場合に、本発明は最も効果的である。

【0016】 また、触媒層中には、アルカリ金属やアルカリ土類金属といった $\text{NO}_x$ 吸蔵成分の他に、触媒成分として $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Rh}$ 等の貴金属を含有させるようにしてもよい。これらの貴金属は、アルカリ金属やアルカリ土類金属が $\text{NO}_x$ を吸蔵するに先立って排ガス中の $\text{NO}$ と $\text{O}_2$ とを反応させて $\text{NO}_2$ を発生させたり、一旦吸蔵された $\text{NO}_x$ が放出された際に、その $\text{NO}_x$ を排ガス中の可燃成分と反応させて無害化させる。触媒層の構成材料としては、前記のような $\text{NO}_x$ 吸蔵成分や貴金属を高分散に担持させるため、 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ のような比表面積の大きな耐熱性無機酸化物を用いるのが好ましい。

【0017】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0018】

〔 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒ウォッシュコート用スラリーの調製〕

市販の $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末（比表面積： $200\text{ m}^2/\text{g}$ ）を、 $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)$

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>水溶液とKNO<sub>3</sub>水溶液とを混合した溶液に浸漬し、ポットミルにて2時間攪拌した後、水分を蒸発乾固させ、乾式解砕して600℃で3時間電気炉焼成した。こうして得られた(Pt+K)-predoped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルと水分を添加し、再びポットミルにて湿式粉碎することにより、ウォッシュコート用スラリーを調製した。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とPt及びKとの量関係は、ハニカム担体にスラリーをウォッシュコートし最終的に焼成を経た段階で、触媒層担持量が100g/L（ハニカム体積あたり）である場合に、Ptが30g/cft(1.06g/L)（ハニカム体積あたり、Pt元素ベースの重量）、Kが20g/L（ハニカム体積あたり、K元素ベースの重量）となるよう、混合浸漬の段階で調整した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルの添加量は、その固形分が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で、全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の5重量%となる量とし、水分についてはスラリーがウォッシュコートしやすい粘性となるよう、適宜添加した。

【0019】

[サンプル調製]

まず、Si含有量が酸化物計算で0重量%、0.2重量%、1.5重量%、3.0重量%、5.5重量%、12.0重量%の6種のアルミニウムチタネートハニカム担体（隔壁厚：6mil(0.15mm)、セル密度：400psi(62セル/cm<sup>2</sup>)、四角形セル）を用意した。各ハニカム担体に、前記のウォッシュコート用スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、触媒層担持量が100g/L（ハニカム体積あたり）となるまで、必要に応じて繰り返した。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体1～6を得た。

【0020】

[耐久試験]

前述のようにして得られたNO<sub>x</sub>吸蔵触媒体1～6を、電気炉にて、水分を10%共存させながら、850℃で50時間加速耐久した。

【0021】

[評価]

NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体1～6について、初期及び耐久試験後の抗折強度と熱膨張係数を測定した。その結果を下表に示す。

【0022】

【表1】

	担体のSi含有量 (酸化物計算、重量%)	抗折強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )		熱膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /°C)	
		初期	耐久試験後	初期	耐久試験後
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒体1 (比較例)	0	0.34	0.15	0.41	1.37
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒体2 (比較例)	0.2	0.38	0.20	0.46	1.43
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒体3 (実施例)	1.5	0.74	0.48	0.51	1.79
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒体4 (実施例)	3.0	0.83	0.52	0.53	1.85
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒体5 (実施例)	5.5	0.97	0.66	0.72	2.01
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒体6 (比較例)	12.0	0.96	0.64	2.13	4.06

【0023】 表1に示される通り、本発明に基づくNO<sub>x</sub>吸蔵触媒体3～5は、抗折強度及び熱膨張係数の両観点から、良好な結果を示した。更に、アルミニウムチタネートハニカム担体のセル構造を、隔壁厚：4mil(0.10mm)／セル密度：400cps(62セル／cm<sup>2</sup>)、3mil(0.075mm)／600cps(93／cm<sup>2</sup>)、2mil(0.05mm)／900cps(139.5／cm<sup>2</sup>)と変更した場合、セル形状を六角形に変更した場合にも、同様の効果が得られた。

【0024】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の排ガス浄化用触媒体は、NO<sub>x</sub>吸蔵成分として用いるアルカリ金属やアルカリ土類金属に対して高い反応性を有するSiが、担体の構成材料中に所定量含まれることにより、高温に晒されても、触媒層中のアルカリ金属やアルカリ土類金属は前記Siと優先的に反応し、Si以外の担体の主構成要素との反応は抑えられる。そして、その結果、アルカリ金属やアルカリ土類金属による担体の劣化が抑制され、触媒体の長期使用が可能となる。また、担体の構成材料中に所定量のSiが存在することにより、担体の初期強度が向上し、アルカリ金属含有触媒と共に高温に曝されるような環境下である程度強度低下したとしても、触媒担体として必要な強度を維持することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】  $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒のようなアルカリ金属やアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる排ガス浄化用の触媒体であって、前記アルカリ金属やアルカリ土類金属による担体の劣化を抑制し、長期使用を可能にしたものを提供する。

【解決手段】 アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる排ガス浄化用の触媒体である。前記担体の構成材料には、酸化物計算で 0.5～10.0 重量%の Si が含有されている。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
氏 名 日本碍子株式会社